

فصل: خواص نانومواد

بخش ۵: پایدارسازی نانومواد

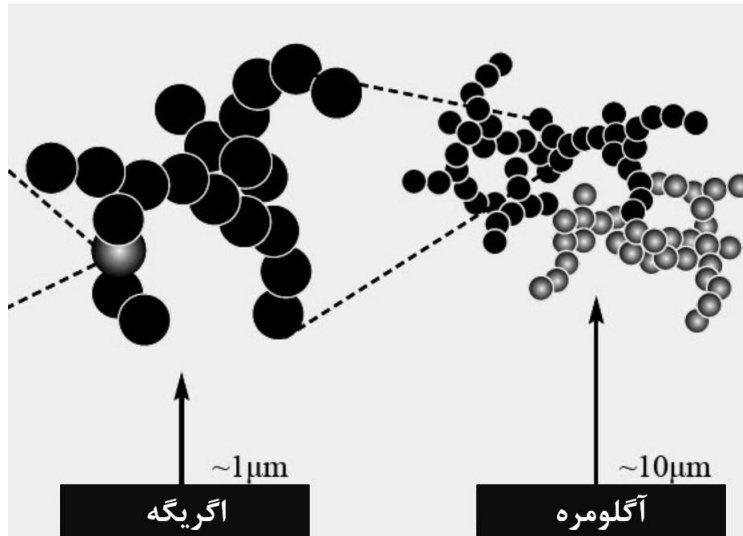
نویسنده: محمد فرهادپور

مقدمه

نانومواد به علت نسبت سطح به حجم بالا، تمایل به کلوخه‌ای شدن، رشد استوالد و تغییراتی در ساختارشان دارند. از طرف دیگر، روش‌های تولید و ساخت نانومواد به دنبال رسیدن به نانوماده‌ای با سایز، شکل و سایر خصوصیات معینی هستند. در صورتیکه تدبیری اندیشیده نشود پس از تولید و ساخت نانومواد به علت تمایلشان به کلوخه‌ای شدن، مجدداً تبدیل به یک ماده بالک می‌شوند و در نتیجه نیاز به روش‌هایی برای پایدارسازی آنها احساس می‌شود. روش‌های پایدارسازی نانومواد عبارتند از پایدارسازی الکترواستاتیکی، پایدارسازی ممانعت فضایی و پایدارسازی با استفاده از ترکیب آنها.

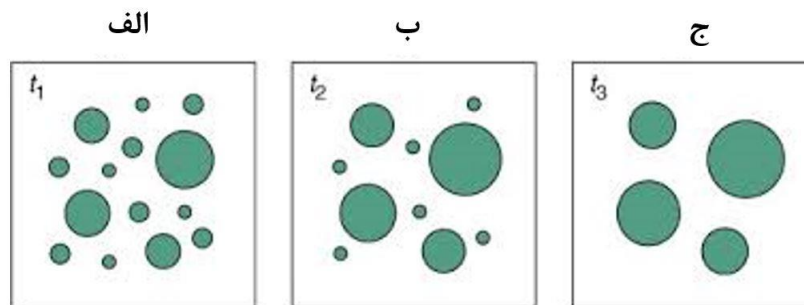
۱- پدیده‌هایی که به علت انرژی سطحی بالای نانومواد رخ می‌دهند

قبل از توضیح روش‌های پایدارسازی نانومواد، باید به پدیده‌هایی که در اثر نسبت سطح به حجم بسیار بالا در نانومواد روی می‌دهد، پرداخت. نانومواد به علت انرژی سطحی بسیار بالایی که دارند، تمایل زیادی به کلوخه شدن از خود نشان می‌دهند. حاصل این تمایل، ایجاد اگریگه یا آگلومره توسط آن‌هاست. قابل ذکر است که همانطور که در شکل ۱ مشاهده می‌شود، با چسبیدن تعدادی نانوذره به هم اگریگه شکل می‌گیرد و اگر این فرآیند ادامه یابد و اگریگه‌ها نیز به هم بچسبند آگلومره تشکیل می‌شود.



شکل ۱: کلوخه‌ای شدن نانوذرات

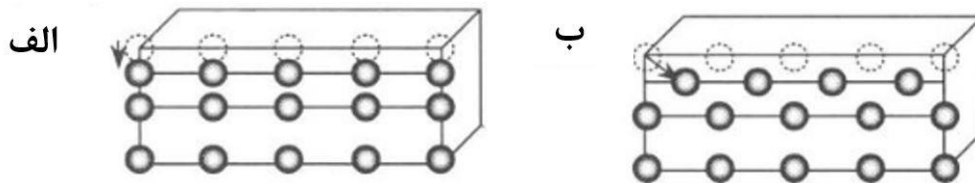
پدیده دیگری که معمولا در حین تولید نانومواد می‌تواند رخ دهد رشد استوالد است. در اثر رشد استوالد نانوذرات کوچکتر در دل نانوذرات بزرگتر حل می‌شوند. علت این امر انرژی سطحی بالاتر نانوذرات کوچکتر به علت نسبت سطح به حجم بالاتر آنهاست. رشد استوالد را در شکل ۲ می‌توانید مشاهده کنید.



شکل ۲: الف) وجود نانوذرات کوچک و بزرگ در محلول در حین تولید نانومواد ب) شروع رشد استوالد ج) پایان رشد استوالد و باقی ماندن نانوذرات بزرگتر

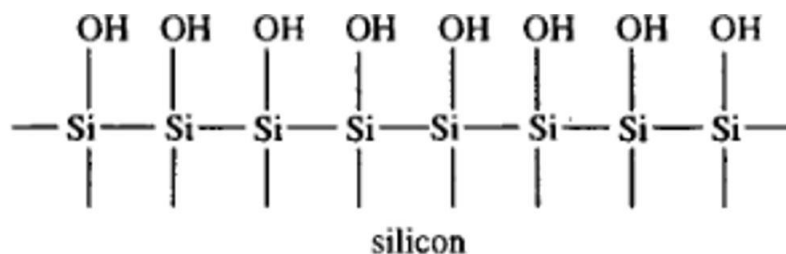
دو پدیده کلوخه‌ای شدن و رشد استوالد بین نانوذرات مجزا اتفاق می‌افتد اما پدیده‌هایی نیز وجود دارد که به علت انرژی سطحی بالا در یک نانوذره مجزا اتفاق می‌افتد (شکل ۳ و ۴).

مطابق شکل ۳ مشاهده می‌شود که اتم‌های سطحی در یک نانوماده به صورت عمودی و همچنین افقی حرکت می‌کنند و در موقعیتی قرار می‌گیرند که تا حد امکان به اتم‌های لایه اتمی زیرین نزدیک باشند. در اثر این حرکت‌ها، اتم‌ها در یک نانوذره تاحدی انرژی سطحی خود را کاهش می‌دهند که به تغییر پارامتر شبکه بلوری در آنها می‌انجامد.



شکل ۳: الف) حرکت عمودی اتم‌های سطحی به سمت اتم‌های لایه زیرین ب) حرکت افقی اتم‌های سطحی برای قرارگیری در نزدیکترین فاصله اتمی با لایه‌های زیرین

پدیده دیگری که در اکثر موارد مشاهده می‌شود نیز قرارگیری انواع گروه‌های عاملی مانند هیدروکسیل، کربوکسیل و اپوکسی بر روی سطح نانومواد تولید شده است که در اثر انرژی سطحی بالای نانومواد و تمایل آنها به جذب گروه‌های عاملی اتفاق می‌افتد. البته در این مورد تمایل نانوماده از لحاظ آبدوستی یا آبگریزی نیز موثر است و در خیلی از موارد عمداً این عامل‌داری را در شرایط مناسب انجام می‌دهند. برای مثال می‌توانید جایگیری گروه‌های عاملی هیدروکسیلی را بر روی سیلیکون در شکل ۴ مشاهده کنید.



شکل ۴: جایگیری گروه‌های عاملی هیدروکسیلی بر روی سطح نانوذره سیلیکونی

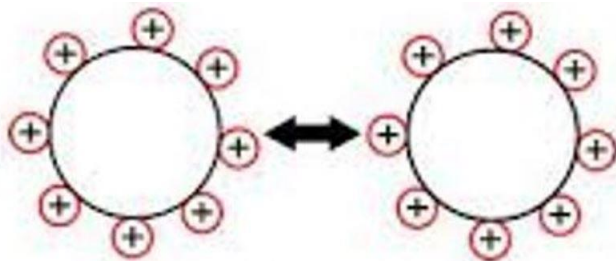
همانطور که مختصراً در مطالب فوق بیان شد، نانومواد به علت انرژی سطحی بالای خود، تمایل ذاتی به کلوخه‌ای شدن و خارج شدن از حالت نانویی دارند. در نتیجه برای تولید و ساخت آنها نیاز است تا تدابیری اندیشیده شود که آنها را در همان حالت نانویی پایدار نگه دارد. روش‌های پایدارسازی نانومواد در بخش بعد توضیح داده می‌شود.

۲- روش‌های پایدارسازی نانومواد

برای پایدارسازی نانومواد می‌توان از پایدارسازی الکترواستاتیکی، ممانعت فضایی و یا مخلوط این دو استفاده نمود. هرکدام از این روش‌ها مشخصه‌ها، مزایا و معایب خاص خودشان را دارا می‌باشند و طبق هدف و شرایط انتخاب می‌شوند. در ادامه به بیان این روش‌ها می‌پردازیم.

۲-۱- پایدارسازی الکترواستاتیکی

در پایدارسازی به روش الکترواستاتیکی از دافعه بین بارهای هم‌نامی که بر روی سطح نانوذرات قرار گرفته‌اند استفاده می‌شود. در این روش مطابق شکل ۵ شرایطی را ایجاد می‌کنند تا بر روی سطح نانوذرات بارهای هم‌نام قرار گیرد تا دافعه الکترواستاتیکی مانع از کلوخه‌ای شدن آنها شود.



شکل ۵: پایدارسازی به روش الکترواستاتیکی

تولید نانومواد در حالت‌های محلول معمولاً داخل حلال یا الکترولیت‌های قطبی صورت می‌گیرد. در این محلول‌های قطبی انواع یون‌ها و گروه‌های عاملی می‌توانند یافت شوند که قرارگیری آنها در سطح نانوذرات می‌تواند بارسطحی آنها را تعیین کند. در این روش pH محلول بسیار مهم است چراکه pH های بالاتر می‌تواند باعث نشست OH^- در

سطح نانوذرات و منفی شدن سطحشان و pH های پایین باعث نشستن H^+ در سطح نانوذرات و مثبت شدن سطحشان شود. در همین راستا نقطه‌ای به نام نقطه ایزوالکتریک (IEP^1) یا نقطه بار صفر (PZC)² با توجه به نوع نانوذره و حلال تعیین می‌شود که نشان‌دهنده pH ای هست که در مقادیر بالاتر از آن، بار سطحی نانوذره منفی و در مقادیر پایینتر از آن، بار سطحی مثبت می‌شود. در جدول ۱ نقطه ایزوالکتریک بعضی از نانوذرات (در آب) آورده شده است.

جدول ۱: نقطه ایزوالکتریک بعضی از نانومواد در آب

<i>Solids</i>	<i>p.z.c.</i>
WO ₃	0.5
V ₂ O ₅	1-2
δ-MnO ₂	1.5
β-MnO ₂	7.3
SiO ₂	2.5
SiO ₂ (quartz)	3.7
TiO ₂	6
TiO ₂ (calcined)	3.2
SnO ₂	4.5
Al-O-Si	6
ZrO ₂	6.7
FeOOH	6.7
Fe ₂ O ₃	8.6
ZnO	8
Cr ₂ O ₃	8.4
Al ₂ O ₃	9
MgO	12

مطابق جدول ۱ مثلاً برای اکسیدروی می‌توان گفت که در محیط خنثی (با pH برابر با ۷) دارای بار سطحی مثبت است چراکه این نقطه کمتر از IEP یا همان PZC آن است.

¹ Iso Electric Point

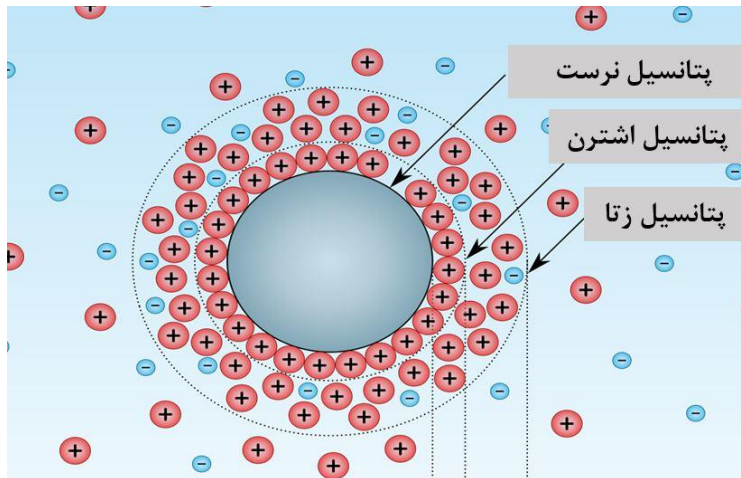
² Point of Zero Charge

در این روش، عاملی که دانستن آن بسیار اهمیت دارد، پتانسیل زتا است. با اندازه‌گیری پتانسیل زتا، اگر مقدار آن از حد مشخص شده‌ای بالاتر باشد نشان از پایداری محلول حاوی نانوذرات است. همچنین باید ذکر کرد که عاملی که در تعیین پایداری مهم است مقدار پتانسیل زتا است و مثبت یا منفی بودن آن صرفاً نوع بار سطحی را مشخص می‌کند. پس از دانستن اهمیت پتانسیل زتا باید به تعریف آن پرداخت.

هر نانوذره باتوجه به جنس عناصر تشکیل‌دهنده‌اش و همچنین نحوه قرارگیری آن عناصر در کنار یکدیگر، بار سطحی خاص خود را دارد. برای مثال در شکل ۶ نانوذره‌ای با بار سطحی منفی مشاهده می‌شود که درون یک حلال با یون‌های مثبت و منفی است. پتانسیلی که روی سطح نانوذرات به صورت خالص وجود دارد پتانسیل نرست^۳ نامیده می‌شود. به علت منفی بودن بار سطحی نانوذره، لایه‌ای از یون‌های مثبت دور آن قرار می‌گیرند که به پتانسیل موجود بر روی این لایه مطابق شکل ۶ پتانسیل اشترن^۴ گفته می‌شود. وجود این لایه مثبت تاحدی از منفی بودن بار سطحی حس شده کم می‌کند و در ادامه مخلوطی از یون‌های مثبت و منفی (که سهم یون‌های مثبت بیشتر است) در اثر پتانسیل حس شده سطحی در اطراف نانوذره تشکیل می‌دهند که به پتانسیل موجود در سطح این لایه مطابق شکل ۶ پتانسیل زتا گفته می‌شود. همانطور که گفته شد پتانسیل زتا، پتانسیلی است که اندازه‌گیری می‌شود و مبنای تعیین پایداری محلول در این روش است.

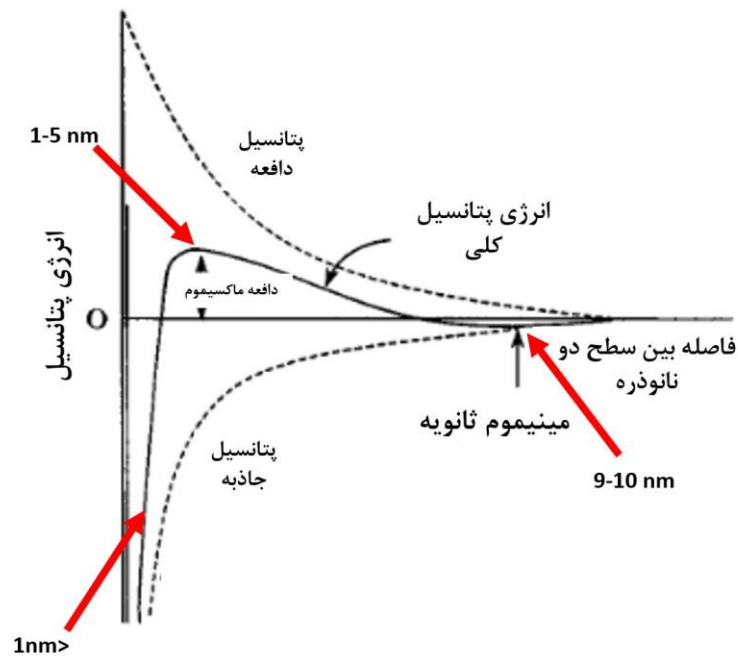
³ Nerst potential

⁴ Stern potential



شکل ۶: پتانسیل‌های معروف در نقاط مختلف یک نانوذره موجود در یک حلال

در این روش با دو نوع نیرو مواجه هستیم، یکی نیروی دافعه الکترواستاتیکی و دیگری نیروی جاذبه واندروالسی بین نانوذرات. برهمکنش این دو نیرو با یکدیگر نیروی خالصی که نانوذرات نسبت به هم حس می‌کنند را مشخص می‌کند. در شکل ۷ پتانسیل دافعه و جاذبه مذکور با خط چین نشان داده شده است. با در نظر گرفتن برهمکنش این دو پتانسیل، انرژی پتانسیل کلی به صورت خطی پررنگ بر حسب فاصله بین سطح دو نانوذره رسم شده است.



شکل ۷: انرژی پتانسیل کلی بر حسب فاصله بین سطح دو نانوذره

در شکل ۷ انرژی پتانسیل منفی (یعنی زیر خط افقی) به معنای نیروی جاذبه بین دو نانوذره و انرژی پتانسیل مثبت به معنای نیروی دافعه بین دو نانوذره است. اگر از سمت فاصله‌های بیشتر بین سطح دو نانوذره به سمت فاصله‌های کمتر بیایم، در فواصل تقریبی ۹-۱۰ نانومتر، نقطه‌ای به اسم مینیموم ثانویه مشاهده می‌کنیم. در این نقطه حتی با وجود پایدارسازی الکترواستاتیکی، جاذبه کمی بین نانوذرات برقرار است. در اثر این جاذبه اگر محلول حاوی نانوذرات مدتی در جایی ساکن باقی بماند، به شکل لخته در می‌آید. البته این نیرو جاذبه ضعیف است و با هم زدن محلول دوباره نانوذرات به خوبی پخش می‌شوند.

مطابق شکل ۷ مشاهده می‌شود که در فواصل تقریبی ۱ - ۵ نانومتر بیشینه نیروی دافعه الکترواستاتیک بین نانوذرات برقرار است، یعنی اگر فاصله بین سطح دو نانوذره به این مقدار برسد بیشینه نیرو دافعه الکترواستاتیکی بین آنها وجود دارد که از کلوخه‌ای شدن آنها جلوگیری کند. هرچه این نقطه بلندتر باشد (یعنی پیک موجود بلندتر باشد) دافعه الکترواستاتیک بیشتر خواهد بود و احتمال کلوخه‌ای شدن کمتر می‌شود.

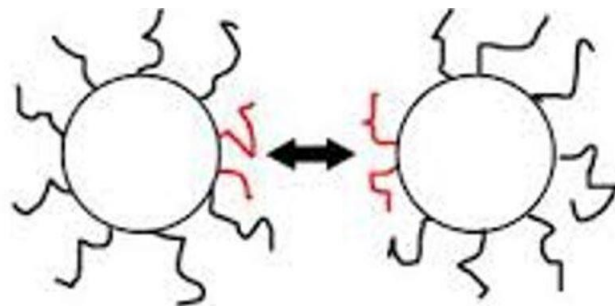
حال اگر به هر دلیلی (مثل غلظت بالای نانوذرات در محلول یا حرکت براونی نانوذرات) فاصله بین سطح دو نانوذره به مقدار تقریبی کمتر از یک نانومتر برسد، جاذبه واندروالسی به دافعه الکترواستاتیکی غلبه خواهد کرد و دو نانوذره جذب یکدیگر شده و کلوخه می‌شوند.

موارد گفته شده، تئوری DLVO^۵ بود که به بررسی برهمکنش بین دو ذره با در نظر گرفتن نیروهای جاذبه واندروالسی و دافعه الکترواستاتیکی می‌پردازد. تئوری فوق دارای مفروضاتی مثل صاف بودن سطح ذره، یکنواختی بار سطحی، نبود نیرو مغناطیسی و گرانشی، کم بودن غلظت و عدم واکنش شیمیایی بین ذره و محلول است که لزوماً همه‌ی آنها صادق نیست. اما این تئوری با تقریبی پدیده‌ها را نزدیک به واقعیت بیان می‌کند که در مورد نانوذرات در یک محلول رقیق صادق است.

⁵ Derjaguin, Landau, Verwey, and Overbeek

۲-۲- پایدارسازی به روش ممانعت فضایی

در مواردی استفاده از روش پایدارسازی به روش الکترواستاتیکی کارا نخواهد بود و نیاز به روش دیگری برای پایدارسازی است. برای مثال در حالتی که غلظت نانوذرات در محلول بالا باشد یا سیستم به الکتروولیت حساس باشد و یا سیستم چندفازی باشد، روش پایدارسازی الکترواستاتیکی به خوبی جواب نمی‌دهد. در این موارد می‌توان با قراردادن زنجیره‌های پلیمری اطراف نانوذرات از کلوخه‌ای شدن آنها جلوگیری کرد. این حالت در شکل ۸ نمایش داده شده است.



شکل ۸: پایدارسازی به روش ممانعت فضایی

البته این روش نیز مشکلاتی دارد. برای مثال در این حالت اگر دما بالاتر از حدی برود می‌تواند باعث چسبیدن پلیمرها به هم و حتی سوختن آنها شود. همچنین در مواردی که نیاز به تماس با سطح نانوذرات وجود دارد (مثل خاصیت آنتی باکتریال) این روش باعث کاهش کارایی خواهد شد اما از مزایای آن علاوه بر مواردی که قبلاً بیان شد می‌توان به کاهش سمیت در حالتیکه نانومواد مورد استفاده سمی باشند، امکان پخش مجدد بعد از کلوخه‌ای شدن برخلاف پایدارسازی الکترواستاتیکی، مناسب بودن برای سیستم‌های چند فازی، عدم حساسیت به الکتروولیت و امکان کنترل رشد نانوذرات (در واقع کاربرد دوگانه کنترل رشد و همچنین پایدارسازی) اشاره کرد.

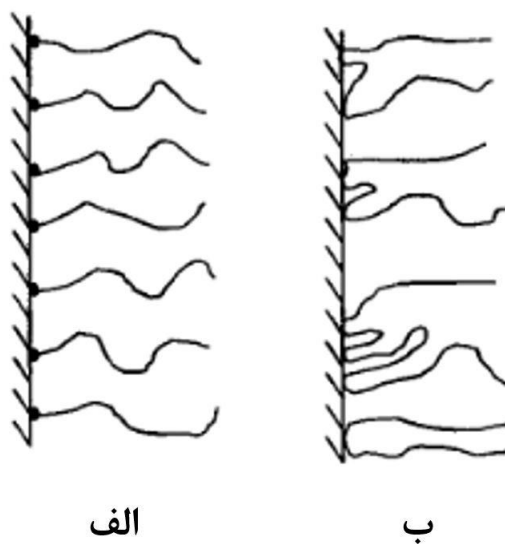
در این روش اگر حلال و دمای کاری مناسب باشد، پلیمرها به صورت زنجیره‌های بازی اطراف نانوذرات قرار می‌گیرند و در صورت نزدیک شدن نانوذرات به هم، در هم فرو می‌روند. در اثر فرو رفتن زنجیره‌های پلیمری در هم، در واقع انتروپی (یا همان بی‌نظمی) در آن ناحیه کاهش می‌یابد و در نتیجه انرژی آزاد گیبس مطابق معادله ۱

افزایش می‌یابد. افزایش انرژی آزاد گیبس مورد ترجیح سیستم نیست و با آن مقابله می‌کند و در نتیجه دافعه‌ای بین زنجیره‌های پلیمری به وجود می‌آید تا فرورفتگی آنها در هم کاهش یابد و این عامل باعث دافعه بین سطح دو نانوذره می‌شود.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

معادله ۱: معادله انرژی آزاد گیبس

یکی از مواردی که در این روش اهمیت فراوان دارد، اتصال زنجیره پلیمری به نانوذرات است. دو حالت متداول در این حالت در شکل ۹ نمایش داده شده است.



شکل ۹: (الف) پلیمرهای قفل شده^۶ به نانوذره. (ب) پلیمرهای جذب شده^۷ بر نانوذره

اگر انتخاب نوع پلیمر، حلال و شرایط دمایی مناسب باشد حالت پلیمرهای قفل شده بر سطح نانوذره روی می‌دهد. در این حالت اتصال بین زنجیره‌های پلیمری و سطح نانوذره محکم و غیربازگشت‌پذیر است و معمولاً تنها در یک

⁶ Anchored polymers

⁷ Adsorbing polymers

نقطه بین آنها اتصال برقرار می‌شود. اما در حالتیکه شرایط ایده‌آل نباشد، پلیمرها بر سطح نانوذره جذب می‌شوند. در این حالت اتصال ضعیف و به صورت رندوم است. البته حالت سومی نیز وجود دارد که پلیمر اصلاً بر سطح نانوذره جذب نشود. در این حالت خاصیت پایدارسازی‌ای وجود نخواهد داشت. بدیهی است که بهترین عملکرد پایدارسازی در حالتیکه پلیمرها به سطح نانوذره قفل شوند ایجاد می‌شود. در این حالت اگر نانوذرات به یکدیگر نزدیک شوند، دست‌های باز پلیمری درهم فرو می‌روند و از آزادی آنها کاسته می‌شود و محدود می‌شوند. در نتیجه این محدودیت انتروپی کاهش می‌یابد و مطابق معادله ۱ که ذکر شد سیستم با این شرایط مقابله می‌کند و باعث ایجاد دافعه بین زنجیره‌های پلیمری و دور شدن آنها از یکدیگر می‌شود.

۲-۳- مخلوط پایدارسازی الکترواستاتیکی و ممانعت فضایی

در این حالت از هر دو روش به صورت همزمان استفاده می‌شود. در این حالت میتوان از پوشش پلیمری کمتری نسبت به حالت ممانعت فضایی استفاده کرد تا تنها یک لایه نازک پلیمری اطراف نانوذرات شکل بگیرد و تا حد امکان باعث کاهش خواص آن مثل خاصیت آنتی‌باکتریالی نشود. با توجه به استفاده از هر دو روش در این حالت، پایداری در این حالت بالاست. همچنین معایب گفته شده برای هر کدام از دو روش قبلی در این روش کمتر خود را بروز می‌دهند، یعنی برای مثال در این روش افت خواص آنتی‌باکتریالی در اثر پایدارسازی کمتر از حالت ممانعت فضایی خواهد بود.

منبع

[1]. Guozhong, Cao. *Nanostructures and nanomaterials: synthesis, properties and applications*. World scientific, 2004.